

JP06313044

Publication Title:

JP06313044

Abstract:

Abstract not available for JP06313044 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-313044

(43) 公開日 平成 6 年(1994)11月 8 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	C E Y Z	9268-4F		
3/24	C E Y Z	9268-4F		
// C 0 8 L 33: 04				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-103915	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号
(22) 出願日	平成 5 年(1993) 4 月30日	(72) 発明者	有元 敬浩 和歌山市府中187- 5
		(72) 発明者	今野 剛 栃木県芳賀郡市貝町市塙4594
		(72) 発明者	南方 逸男 和歌山市冬野600- 42
		(72) 発明者	厚木 剛 和歌山市西浜1130星和寮
		(74) 代理人	弁理士 羽鳥 修

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂の製造法

(57) 【要約】

【目的】 高速度の吸水速度及び／又は高い吸水能力を持つ吸水性樹脂を効率よく製造することができる高吸水性樹脂の製造法を提供すること。

【構成】 粒径 7 0 μ m以下の粒子が 6 0 重量%以上である吸水性を持つベースポリマー粒子群を、攪拌羽根により攪拌混合させるか及び／又は気流により流動化させて、バインダー及び架橋剤の存在下で、該ベースポリマー粒子群を所定粒径の造粒物群に造粒すると共に該造粒物群における各造粒物の表面を架橋させることを特徴とする高吸水性樹脂の製造法、及び粒径 7 0 μ m以下の粒子が 6 0 重量%以上である吸水性を持つベースポリマー粒子群を、攪拌羽根により攪拌混合させるか及び／又は気流により流動化させ、バインダーの存在下で該ベースポリマー粒子群を所定粒径の造粒物群に造粒し、次いで架橋剤の存在下で該造粒物群における各造粒物の表面を架橋させることを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径70 μ m以下の粒子が60重量%以上である吸水性を持つベースポリマー粒子群を、攪拌羽根により攪拌混合させるか及び／又は気流により流動化させて、バインダー及び架橋剤の存在下で、該ベースポリマー粒子群を所定粒径の造粒物群に造粒すると共に該造粒物群における各造粒物の表面を架橋させることを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【請求項2】 粒径70 μ m以下の粒子が60重量%以上である吸水性を持つベースポリマー粒子群を、攪拌羽根により攪拌混合させるか及び／又は気流により流動化させ、バインダーの存在下で該ベースポリマー粒子群を所定粒径の造粒物群に造粒し、次いで架橋剤の存在下で該造粒物群における各造粒物の表面を架橋させることを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高吸水性樹脂の製造法に関するものであり、詳しくは、生理用品、紙おむつ等の衛生用品をはじめとし、医療用品、土壌保水剤等幅広い分野において、吸水した液体の保持が必要とされる用途に利用できる高吸水性樹脂の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、吸水性樹脂は、生理用ナプキン、使い捨て紙おむつ等の衛生用品をはじめとした幅広い分野に用いられている。中でも、吸水性樹脂を衛生用品に用いる場合には、尿漏れ等不快感を与える問題を避けるために大きい吸水倍率、大きい吸水速度、通液性、大きいゲル強度が要求されているが、これらの特性を同時に満足させることは非常に困難である。

【0003】例えば、吸水速度を高める手段としては、吸水性樹脂の粒径を小さくする方法、吸水性樹脂の表面の架橋密度を上げる方法、吸水性樹脂の表面積を大きくする方法等が挙げられる。しかしながら、一般的に粒径を小さくした場合、吸水性樹脂が尿と接触することにより“ママコ”現象及びゲルブロッキングを生じ易いため吸水速度は低下する。そこで、上述の吸水性樹脂の表面の架橋密度を上げる方法が、吸水倍率（吸水性樹脂重量に対する吸水重量の倍率）を低下させることなく吸水速度を高める技術として提案されている。しかし、この技術により製造される吸水性樹脂の多くは、微粉を多く含んでいるため、微粉末の浮遊が生じ作業環境に悪影響を及ぼす。また、吸水の際に、ママコ現象を生じ易く、吸水性能の低下を引き起こす等の問題を有している。この問題の解決方法として、微粉末の分級による除去が考えられるが、不経済であるため好ましくない。

【0004】一方、吸水性樹脂の表面積を大きくする方法としては、造粒が挙げられる。吸水性樹脂の造粒に関する方法は、特公平4-3411号公報、特公平4-3

412号公報に開示されている。該公報に記載されている方法は、高速回転羽根型混合機あるいは気流型混合機といった特殊な混合機を用い、吸水性樹脂と水性液とを均一混合し、得られた混合物を破碎造粒する方法である。しかしながら、上記の方法により得られる造粒物は、粉体としての取り扱いが改善されるものの、吸水の際に造粒物が造粒前の元の小さい粒子にばらけ、ママコ現象を生じ、さらにはゲルブロッキングを引き起こすため、吸水性能が低下するという問題がある。

10 【0005】また、吸水性樹脂の造粒に関する方法は、特開平2-227435号公報にも開示されている。該公報に記載されている方法は、30ml/g以上の常圧吸液能をもち、300 μ mより大きな粒子を含まず、かつ40重量%以上が150 μ m以下の粒度分布をもつ吸液性ベースポリマーを混合ゾーンへ導き、ベースポリマーの表面を架橋剤水溶液と均一に接触させ、これらを高速混合して20秒以下の吸収速度をもつ吸液性ポリマー組成物を造粒するものである。上記の造粒法では、吸液性ベースポリマーに対して1~20重量%の架橋剤水溶液を用いており、この水溶液中の水の作用により、各吸液性ベースポリマーを造粒している。しかしながら、上記造粒法においては、バインダーを使用していないため、上記の水だけでは造粒が不十分となり種々の問題が生じる。具体的には、得られる造粒物の機械的強度が弱く、たとえば造粒中に造粒及び架橋された粒子が、造粒機によって破壊されて未架橋部分の表出が起こったり、造粒物が吸水時にもとの一次粒子に分解したりしやすいため、吸水物性は必ずしも満足すべきものではないという問題がある。

30 【0006】従って、本発明の目的は、高速度の吸水速度及び／又は高い吸水能力を持つ吸水性樹脂を効率よく製造することができる高吸水性樹脂の製造法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、吸水性樹脂の製造法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、特定の粒度分布を有するベースポリマー粒子群を造粒、架橋させることにより、上記目的を達成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

40 【0008】即ち、本発明は、下記①の方法（以下、「第1発明」という場合にはこの方法をいう）及び下記②の方法（以下、「第2発明」という場合にはこの方法をいう）を提供するものである。

50 【0009】①粒径70 μ m以下の粒子が60重量%以上である吸水性を持つベースポリマー粒子群を、攪拌羽根により攪拌混合させるか及び／又は気流により流動化させて、バインダー及び架橋剤の存在下で、該ベースポリマー粒子群を所定粒径の造粒物群に造粒すると共に該造粒物群における各造粒物を架橋させることを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【0010】②粒径70 μ m以下の粒子が60重量%以上である吸水性を持つベースポリマー粒子群を、攪拌羽根により攪拌混合させるか及び／又は気流により流動化させ、バインダーの存在下で該ベースポリマー粒子群を所定粒径の造粒物群に造粒し、次いで架橋剤の存在下で該造粒物群における各造粒物の表面を架橋させることを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【0011】以下、本発明の第1発明である高吸水性樹脂の製造法について詳細に説明する。本発明に用いられるベースポリマー粒子群は、粒径70 μ m以下、好ましくは50 \sim 1 μ m、更に好ましくは30 \sim 1 μ mの粒子が60重量%以上、好ましくは70 \sim 100重量%、更に好ましくは80 \sim 100重量%である細かい粒径を有する粒子群である。粒径70 μ m以下粒子が60重量%未満であると、各ベースポリマー粒子の表面積が小さいためベースポリマー同志の接点が少なく、造粒しにくくなると共に造粒物が崩れやすくなり、また、得られる造粒物の表面積が小さいため、高い吸水速度を得にくい。

【0012】上記ベースポリマー粒子群を構成する各ベースポリマー粒子としては、水中において多量の水を吸水して膨潤してヒドロゲルを形成する公知のポリマー等からなる粒子を好ましく挙げることができる。該ポリマーとしては、カルボキシル基を有するポリマーが好ましく、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸エステル共重合体の（部分）中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、ポリビニルアルコール変性物、部分中和ポリアクリル酸塩、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられ、使用に際しては、単独又は2種以上の混合物として用いることができる。

【0013】また、上記ベースポリマー粒子は、架橋剤により架橋構造を有していてもよいが、好ましくは架橋剤による架橋構造を有しないポリマーが望ましい。ポリマーの架橋密度が大きいと、造粒はできるものの造粒物の機械的強度が弱く、水や尿と接触することで個々にバラけ易くなるので好ましくない。

【0014】上記ベースポリマー粒子群を効率良く得る方法としては、公知の重合法において、重合時の各種条件、例えば、分散剤種、分散剤濃度、攪拌羽根、攪拌回転数等を選定することにより直接得られる。また、上述の公知の重合方法で得られる粒子群中に粒径70 μ mを超える粒子径の粒子が多い場合は、粉碎及び／又は分級する等して得ることができる。

【0015】本発明において使用することができるバインダーとしては、例えば、水、親水性有機溶剤と水との混合液、水溶性高分子等が挙げられるが、特に、得られる造粒物の機械的強度が高まるので、水又は前記混合液に水溶性高分子を溶解させた水溶性高分子溶液が好まし

く挙げられる。上記水溶性高分子溶液中における上記水溶性高分子の濃度は、10重量%以下が好ましい。水溶性高分子の濃度が10重量%を超えると、バインダーの粘度が高くなり、バインダーの調整及び噴霧が困難となるので好ましくない。

【0016】また、上記ベースポリマー粒子群が水を含んでいる場合には、その水をバインダーの全部又は一部として用いることができる。その際、上記ベースポリマー粒子群の含水率が、10重量%以上、好ましくは20 \sim 70重量%である場合には、この上記ベースポリマー粒子群が含んでいる水を上記バインダーの全部とすることができる。

【0017】上記親水性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の低級グリコール、低級グリコールと低級アルコールとのモノエテル、グリセリン、アセトン等が挙げられる。

【0018】上記水溶性高分子としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸金属塩、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0019】本発明において、上記バインダーの使用量は特に限定されないが、上記バインダーとして、水、上記混合液又は上記水溶性高分子溶液を用いる場合の水の使用量は、ベースポリマー粒子群100重量部に対して、好ましくは20 \sim 500重量部であり、より好ましくは40 \sim 200重量部である。使用量が20重量部未満であると、造粒が不十分で、各ベースポリマー粒子が造粒されることなく多量に残ることがあり、500重量部を超えると、乾燥に多大な時間を要するため好ましくない。

【0020】また、バインダーとして、上記水溶性高分子若しくは上記水溶性高分子溶液を用いる場合の上記水溶性高分子の添加量は、ベースポリマー粒子100重量部に対して、0.001 \sim 10重量部が好ましく、より好ましくは0.005 \sim 5重量部である。使用量が0.001重量部より少ないと造粒が不十分で、ベースポリマーが造粒されることなく多量に残ることがあり、また10重量部を超えると水溶性高分子が吸水性能を阻害するため好ましくない。

【0021】本発明において使用することができる架橋剤は、特に制限されず、例えば、下記の化合物等が挙げられ、下記化合物からなる群より1種又は2種以上の相互に反応しない架橋剤を選択して使用できる。

【0022】（ポリ）エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、（ポリ）グリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックコポリマー、ペンタエリトリール及びソルビ

トール等の多価アルコール類；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリトリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル及びポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル化合物；2，2-ビスヒドロキシメチルプタノールトリス〔3-（1-アジリジニル）プロピオネート〕、1，6-ヘキサメチレンジエチレンウレア及びジフェニルメタン-ビス-4，4'-N，N'-ジエチレンウレア等のポリアジリジン化合物；エピクロロヒドリン及び α -メチルフルオロヒドリン等のハロエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン及びポリエチレンジアミン等のポリアミン化合物；2，4-トルイレンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム及びアルミニウム等の多価イオンを生じる無機塩又は有機金属塩。

【0023】また、上記化合物の中でも、2個の官能基を有する化合物が特に好ましく、具体的には、特に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックコポリマー、ペンタエリトリトール及びソルビトールよりなる群から選ばれる1種以上の化合物が好ましく用いられる。

【0024】上記架橋剤の使用量は、ベースポリマー100重量部に対して0.01～30重量部が好ましく、0.1～10重量部がより好ましい。架橋剤量が0.01重量部未満であると、得られる造粒物の架橋密度が小さくなりゲルブロッキングにより吸水速度が低下し、架橋剤量が30重量部を超えると、架橋密度が高くなりすぎ吸水速度、吸水量が低下するため好ましくない。

【0025】そして、上記架橋剤の使用時においては、水等の溶媒に溶解若しくは希釈した溶液として用いることができる。該溶液における上記架橋剤の濃度は、1～20重量%の範囲とするのが好ましい。なお、第1発明において上記溶媒として水を用いた場合には、該水がバインダーとしても作用する。

【0026】而して、本発明（第1発明）の高吸水性樹脂の製造法は、上記ベースポリマー粒子群を攪拌羽根により攪拌混合させるか又は気流により流動化させて、上記バインダー及び上記架橋剤の存在化で、該ベースポリマー粒子群を所定粒径の造粒物群に造粒すると共に該造粒物群における各造粒物を架橋させることを特徴とする。

【0027】上記のベースポリマー粒子群の攪拌羽根に

よる攪拌混合は、攪拌羽根を有する公知の造粒機により好適に行うことができる。具体的には例えば、「パーティカルグラニューレーター」〔（株）パウレック社製〕等の攪拌型転動造粒機、ニーダー等の捏和機、「フラッシュミル」〔不二パウダル（株）社製〕等の破砕造粒機等が挙げられる。

【0028】また、上記のベースポリマー粒子群の気流による流動化は、公知の方法により好適に行うことができる。具体的には、筒内の微粒子を充填層の下部から整流板を通して気体を送入し粒子群を流動させる装置である流動層装置を用いて行う方法等が挙げられる。ここで、流動化とは、粉粒体が気流により吹き上げられ気相中に懸濁している状態を示す。また、気流として用いられる気体は公知の気体であり、例えば空気、窒素等が挙げられる。

【0029】また、本発明においては、上記造粒・架橋を上記攪拌混合及び流動化のいずれか一方により行ってもよいが、上記攪拌混合と流動化とを同時に行うことにより行うのが好ましい。上記攪拌混合と流動化とを同時に行うには、攪拌羽根による攪拌混合機能及び気流による流動機能を兼ね備えた造粒機を用いて行うことができ、具体的には、マルチプレックス（（株）パウレック社製）、ニューマルメライザー（不二パウダル（株）社製）等の、流動層造粒装置に遠心転動造粒、攪拌造粒の機能を組み込んだ装置である転動流動層造粒装置を用いて行うことができる。

【0030】上記ベースポリマー粒子群の造粒は、上記ベースポリマー粒子群に上記バインダー及び上記架橋剤を添加し、上記攪拌混合及び／又は上記流動化により行われ、上記バインダーの作用により上記ベースポリマー粒子が複数個集合して造粒物となる。この際、該造粒と同時に各造粒物の表面が架橋される。尚、上記架橋は上記造粒物の表面のみには限定されず、例えば、上記ベースポリマー粒子の表面等が架橋されていてもよい。

【0031】ここで、上記添加と、上記攪拌混合及び／又は流動化との順序は、特に限定されるものではない。また、用いるベースポリマー粒子群が、上述の含水率（10重量%以上）を有する場合には、バインダーを添加することは特に要しない。

【0032】上記バインダー及び上記架橋剤の添加は、公知の方法、例えば、回転ディスク法、加圧ノズル法、2流体ノズル法等の噴霧する方法、又は上記ベースポリマー粒子群に直接添加する方法等により行うことができ、特に、容易に液滴径を調整でき、高粘度のバインダーを霧化でき、しかも低圧で微粒化できることから2流体ノズル法を用いることが好ましい。また、上記バインダー及び架橋剤は、個別に添加してもよいし、均一混合して一緒に添加してもよい。

【0033】また、上記流動化を、例えば、流動層造粒装置を用いて行うことにより、上記流動化を上記の噴霧

による添加と同一の装置内で行うことができる。上記流動層造粒装置とは、流動層装置にバインダーを霧化させるノズルを取り付け、流動化している粉粒体にバインダーの噴霧液滴を接触させることで造粒させる装置をいい、例えば、「WSG/WSG」〔(株)パウレック社製〕、「パウダーコーターGPCG」〔(株)パウレック社製〕、「グローマックス」〔不二パウダル(株)社製〕等を挙げることができる。

【0034】また、上記の転動流動層造粒装置を用いた場合には、上記攪拌混合、流動化及び添加を同時に行うことができる。

【0035】上記造粒・架橋の際の温度及び時間は、用いるベースポリマー、バインダー、架橋剤、造粒機の種類に応じて適宜選ぶことができるが、通常25～150℃の範囲であり、より好ましくは25～100℃の範囲である。また、この際の時間は、10～120分が好ましい。

【0036】上述の如くして得られる造粒物は、上記ベースポリマー粒子が複数個集まって形成された粒子の集合体であり、上記造粒物の表面が架橋され且つ所定粒径を有するものであり、これをそのまま若しくは必要に応じて乾燥する等して高吸水性樹脂として用いることができる。上記の所定粒径は、好ましくは70～1500 μ m、より好ましくは100～1000 μ mである。70 μ m未満であると、ママコ現象が生じ易く、1500 μ mを超えると、種々の用途に用いる場合に粒径による制約を受け易いので好ましくない。

【0037】次いで、本発明の第2発明である高吸水性樹脂の製造法について説明する。尚、特に詳述しない点については、上述した第1発明と同様である。

【0038】本発明の第2発明である高吸水性樹脂の製造法は、上記ベースポリマー粒子群を、攪拌羽根により攪拌混合させるか又は気流により流動化させ、上記バインダーの存在下で該ベースポリマー粒子群を所定粒径の造粒物群に造粒し、次いで上記架橋剤の存在下で該造粒物群における各造粒物の表面を架橋させることを特徴とする。即ち、本発明の第2発明は、上記バインダーの存在下で、上述の第1発明と同様に造粒し、次いで、得られた造粒物の表面を架橋剤の存在下で架橋させるものである。

【0039】上記の得られた造粒物の表面の架橋は、公知の方法を特に制限されずに用いることができ、例えば、反応槽で溶媒に造粒物を懸濁させた後、上記架橋剤の水溶液等を添加し必要に応じて加熱（好ましくは40～150℃）を行い架橋反応を行う方法、又は流動層等で造粒物を流動化させ、次いで上記架橋剤の水溶液等を噴霧し、必要に応じて加熱（好ましくは40～90℃）を行い架橋反応を行う方法等が挙げられる。上述の如くして得られた表面が架橋された造粒物を必要に応じて乾燥する等して、目的の高吸水性樹脂が得られる。

【0040】上記高吸水性樹脂は、上記ベースポリマー粒子が複数個集まって形成された上記造粒物からなり、その表面が架橋され且つ上記所定粒径を有するものである。

【0041】そして、本発明の第1発明及び第2発明により得られる上記高吸水性樹脂は、吸水物性に優れるものであり、例えば、下記①～③の測定法による平行膨潤吸水量が好ましくは30～70(g/g)、初期吸水速度が好ましくは5～15(ml/30sec)、通液速度が好ましくは20～150(ml/min)である等優れた特性を有する。

【0042】①〔平衡膨潤吸水量の測定法〕

ポリマー1gを200gの生理食塩水(0.9%食塩水)中に分散して、該ポリマーをその吸水量が平衡状態になるまで膨潤させた後、ポリマーと生理食塩水との混合液を80メッシュの金網で濾過し、得られた膨潤ポリマーの重量(W)を測定し、この値を吸水前のポリマー重量(W0)で除して得られる値、即ち、W/W0の値を平衡膨潤吸水量(g/g)とした。

【0043】②〔初期吸水速度の測定法〕

初期吸水速度の測定を実施する装置として一般的に知られている図1に示す装置Demand Wettability Testerを用い、図1に示す如く、生理食塩水Wの液面を等水位にセットしたポリマー散布台(70mm ϕ 、No.2濾紙をガラスフィルターNo.1に置いた台)上に、ポリマーPを0.3g散布し、ポリマーを散布した時点の吸水量を0とし、30秒後の吸水量(この吸水量は、生理食塩水Wの水位の低下量を示すビュレットの目盛りで測定される)を測定し、初期吸水速度(ml/30sec)を求めた。

【0044】③〔通液速度の測定法〕

図2に示す装置10(内径25.6mm、長さ約500mm(円筒部分)のcock付きガラス円筒フィルター)にポリマー0.5gを充填し、過剰の生理食塩水を用いポリマーを膨潤させ、液面を下部より200mlのところに合わせてcockを閉め、膨潤したポリマーPが図示の如く十分に沈降したことを確かめてcockを開き、生理食塩水Wが図に示す2本の標線L(下部より150mlの地点)、M(下部より100mlの地点)間(液量50ml)を通過する時間を測定し、標線間の液量(ml)を測定時間(min)で除して通液速度(ml/min)とした。

【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】なお、実施例及び比較例で行った測定方法は、上記①～③及び下記④の通りである。

④〔粒径分布及び平均粒径の測定法〕

ポリマー100gをJISフルイを用いて分級し、各フラクションの重量分率より粒度分布及び平均粒径を求めた。

【0047】〔製造例1〕攪拌機、還流冷却管、窒素導入管を付した5リットルの4つ口丸底フラスコにシクロヘキサン1600ml及びソルビタンモノステアレート〔「レオドールSP-S10」、花王(株)製〕5gを仕込み、分散させ、窒素置換を行った後、75℃まで昇温した。また、別の容器に、80重量%のアクリル酸水溶液510gを30重量%のカセイソーダ水溶液560gで中和し、開始剤として過硫酸カリウム0.4gをイオン交換水30gと共に加えて重合性水溶液を調整した。そして、上記の4つ口丸底フラスコ中へ該重合性水溶液を1.5hrにわたって滴下し、攪拌下で重合した後、70~75℃の温度で0.5時間保持し重合を完了させた。得られたポリアクリル酸ソーダポリマー粒子を乾燥させて、粒径分布及び平均粒径を測定した結果、粒径70 μ m以下の粒子が70重量%の微粒状ポリアクリル酸ソーダ粒子群であった。また、該微粒状ポリアクリル酸ソーダ粒子群中の水分(含水率)は50重量%であった。

【0048】〔実施例1〕製造例1の方法で得られた含水率が50重量%で、粒径70 μ m以下の粒子が70重量%の微粒状ポリアクリル酸ソーダ粒子群(ベースポリマー粒子群)200gと、架橋剤としてデナコールEX810〔ナガセ化成工業(株)〕2gとを、1リットル容量のビーカーにとり、1時間攪拌混合を行い、その後、乾燥し冷却して造粒物群を得た。得られた造粒物について、振盪篩器を用い上述の如くして、粒径分布及び平均粒径を測定し、更に平衡膨潤吸水量、初期吸水速度及び通液速度を測定した。その結果を〔表1〕に示す。〔表1〕に示す結果から明らかなように、得られた造粒物には、微粒末または粗大粒子がほとんどなく、本発明の製造法が造粒性に優れた方法であることが判る。

【0049】〔製造例2〕製造例1の方法で得られた微粒状ポリアクリル酸ソーダ粒子を、更に乾燥して、含水率0.6重量%のポリマー粒子を得た。得られたポリマー粒子の粒径分布を測定した結果、粒径70 μ m以下の粒子が85重量%の微粒状ポリアクリル酸ソーダ粒子群であった。

【0050】〔実施例2〕製造例2の方法で得られた粒径70 μ m以下の粒子が85重量%の微粒状ポリアクリル酸ソーダ粒子群5000gを、25リットル容量の「パーティカルグラニュレーター」〔(株)パウレック社製〕にとり、微粒状ポリアクリル酸ソーダの攪拌混合を開始した。次にバインダーとして0.03重量%ポリアクリル酸ソーダ水溶液1200gを10分間かけて滴下し、その後10分間攪拌混合し造粒物を得た。得られた造粒物について振盪篩器を用い粒度分布を測定した。その結果を〔表1〕に示す。続いて、得られた造粒物500gをあらかじめシクロヘキサン1600mlを入れた5リットル四ッ口フラスコにとり、造粒物を懸濁させ攪拌混合下80℃に昇温した。次に架橋剤として「デナコ

ールEX810」〔ナガセ工業(株)製〕1.5gをイオン交換水10gに溶解させたものを滴下し、80℃で架橋反応を行い各造粒物の表面が架橋された造粒物群を得た。得られた造粒物について、実施例1と同様の測定を行った。その結果を〔表1〕に示す。〔表1〕に示す結果から明らかなように、得られた造粒物には、微粒末または粗大粒子がほとんどなく、本発明の製造法が造粒性に優れた方法であることが判る。

【0051】〔実施例3〕製造例2の方法で得られた粒径70 μ m以下の粒子が85重量%の微粒状ポリアクリル酸ソーダ粒子1000gをベースポリマーとして、10リットル容量の「マルチプレックス」〔(株)パウレック社製〕にとり、80℃の空気を装置内に入力すると共に攪拌羽根による攪拌を行って、上記微粒状ポリアクリル酸ソーダ粒子の流動及び攪拌混合を開始した。次に、バインダーとして0.03重量%ポリアクリル酸ソーダ水溶液1000gを系内に噴霧しはじめ、約40分間でバインダーの噴霧を終了した。その後、架橋剤として「デナコールEX810」〔ナガセ化成工業(株)製〕5.0gをイオン交換水100gと混合したものを80℃に保持した系内に約10分間かけて噴霧した後、30分間85℃の空気で乾燥し、次いで冷却して造粒物を得た。得られた造粒物について、実施例1と同様の測定を行った。その結果を〔表1〕に示す。〔表1〕に示す結果から明らかなように、得られた造粒物には、微粒末または粗大粒子がほとんどなく、本発明の製造法が造粒性に優れた方法であることが判る。

【0052】〔実施例4〕製造例2の方法で得られた粒径70 μ m以下の粒子が85重量%の微粒状ポリアクリル酸ソーダを目開き30 μ mのスクリーンをセットした高性能篩機ハイボルダー〔新東京機械(株)社製〕で分級した。得られた微粒状ポリアクリル酸ソーダの粒径をパーティクルカウンター〔コールター(株)社製〕により測定したところ、粒径1~30 μ mの粒子が80重量%であった。この微粒状ポリアクリル酸ソーダを用いた他は、実施例3と同様にして造粒物を得た。得られた造粒物について振盪篩器を用い粒径分布を測定し、また実施例1と同様の試験を行った。その結果を〔表1〕に示す。〔表1〕に示す結果から明らかなように、得られた造粒物には、微粉末または粗大粒子はほとんど無く、本発明の製造法が造粒性に優れた方法であることが判る。

【0053】〔製造例3〕ソルビタンモノステアートをエチルセルロース〔ハーキュレーズ社製〕4gに代えた他は、製造例1と同様にしてポリマー粒子群を得た。得られたポリマー粒子群を乾燥し粒径を測定した結果、70 μ m以下が5重量%のポリマー粒子であった。また、該ポリマー粒子群中の水分は1.3重量%であった。

【0054】〔比較例〕製造例3の方法で得られた粒径70 μ m以下の粒子が5重量%の微粒状ポリアクリル酸

ソーダ粒子群500gを用いた他は、実施例3と同様にして造粒物を得た。得られた造粒物について振盪篩器を用い粒径分布を測定し、また、実施例1と同様の試験を行った。その結果を〔表1〕に示す。得られた造粒物に*

*は、粗大粒子が多く、また、吸水性においても劣っていた。

【0055】

〔表1〕

		実 施 例				比較例1
		1	2	3	4	
造 粒 機 種		ニーダー	パーティカル グラニューター	攪拌転動 型流動層	攪拌転動 型流動層	流 動 層
平衡膨潤吸水量 (g/g)		38	42.5	44	40	42
初期吸水速度 (ml/30sec)		5.2	5.5	6.5	9.5	2.1
通 液 速 度 (ml/min)		35	27.6	116.9	85.6	17.3
粒 径 分 布 (μm)	<70	0	1.4	0.1	0.3	0
	70 ~ 106	0.5	3.6	3.6	4.3	0.2
	106 ~ 150	1.6	4.5	12.3	15.3	2.8
	150 ~ 355	8.9	19.3	32.6	33.8	5.6
	355 ~ 590	29.4	35.0	35.8	30.4	13.6
	590 ~ 1000	41.0	22.5	14.1	15.6	26.1
	1000~1500	12.5	10.6	1.3	0.3	29.3
	1500<	6.1	3.1	0.2	0	22.4

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、高速度の吸水速度、あるいは高い吸水能力を持つ吸水性樹脂を効率よく製造することができる高吸水性樹脂の製造法が提供され、詳細には、圧縮力や剪断力をかけずに吸水性を持つベースポリマー粒子を造粒するため多孔化された不定形の造粒物、即ち、表面積の大きい吸水性樹脂を得ることが可能であるので、吸水速度、通液速度を大きく改良した高吸水性樹脂が得られる。またベースポリマー同志が架橋されるため水との接触時にも造粒物が崩壊することがないので、ゲルブロッキングが起こらない高吸水性樹脂が得られる。従って、本発明の製造法により得られる高吸水

性樹脂は、紙おむつ、生理用ナプキン等衛生用品をはじめとした幅広い分野に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で使用した初期吸水速度の測定装置を示す概略図である。

【図2】実施例及び比較例で使用した通液速度の測定装置を示す概略図である。

【符号の説明】

- W 生理食塩水
- P ポリマー
- 1 ポリマーの初期吸水速度の測定装置
- 2 ポリマー散布台

13

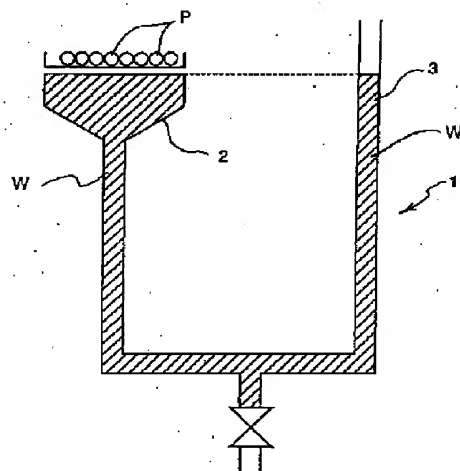
14

3 ビュレット

M、L 標線

10 ポリマーの通液速度の測定装置

【図1】



【図2】

